

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-502542

(43) 公表日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 9 J 163/00		C 0 9 J 163/00
7/02		7/02 Z
133/06		133/06
// C 0 3 C 27/10		C 0 3 C 27/10 E
C 0 9 J 4/06		C 0 9 J 4/06
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)		

(21) 出願番号 特願平8-521746
(86) (22) 出願日 平成8年(1996) 1月5日
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 7月10日
(86) 国際出願番号 PCT/US96/00138
(87) 国際公開番号 WO96/21704
(87) 国際公開日 平成8年(1996) 7月18日
(31) 優先権主張番号 08/372, 575
(32) 優先日 1995年1月13日
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, BR, CA, J P, K R, M X

(71) 出願人 ミネソタ・マイニング・アンド・マニフ
ァクチュアリング・カンパニー
アメリカ合衆国55144-1000ミネソタ州
セント・ポール、スリーエム・センター
(72) 発明者 ジョンソン, マイケル・エイ
アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セ
ント・ポール、ポスト・オフィス・ボック
ス33427
(72) 発明者 ベニークック, ジョン・エム
アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セ
ント・ポール、ポスト・オフィス・ボック
ス33427
(74) 代理人 弁理士 青山 稔 (外2名)

(54) 【発明の名称】 コンポーネントをガラスへ接合するための方法および組成物

(57) 【要約】

感圧接着シート材をコンポーネントおよびガラスに接着させるために、接着シート材をコンポーネントとガラスの間に配置することより成り、接着シート材が、(a)少なくとも1つのアルキルアルコールのアクリル酸エステルおよび少なくとも1つの共重合性モノマーから成る単量体混合物または部分的にプレポリマー化したシロップ、(b)エポキシ樹脂またはエポキシ樹脂の混合物、(c)エポキシ樹脂またはエポキシ樹脂の混合物用の熱活性化硬化剤、(d)光重合開始剤および(e)顔料より成る出発材料の光重合反応生成物より成る、コンポーネントをガラスに接合する方法。

【特許請求の範囲】

1. コンポーネントをガラスに接合する方法において、

前記方法は、感圧接着シート材を前記コンポーネントおよび前記ガラスに接着させるために、前記接着シート材を前記コンポーネントと前記ガラスの間に配置することより成り、

前記接着シート材が、

(a) 少なくとも1つのアルキルアルコールのアクリル酸エステルおよび少なくとも1つの共重合性モノマーから成る単量体混合物または部分的にプレポリマー化したシロップ、

(b) エポキシ樹脂またはエポキシ樹脂の混合物、

(c) エポキシ樹脂またはエポキシ樹脂の混合物用の熱活性化硬化剤、

(d) 光重合開始剤および

(e) 顔料

より成る出発材料の光重合反応生成物より成る前記方法。

2. 前記出発材料が、さらに架橋剤を含んで成る請求項1記載の方法。

3. 前記出発材料が、さらに有機官能基含有シランを含んで成る請求項1記載の方法。

4. 前記単量体混合物または部分的にプレポリマー化したシロップが、

(a) イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレートおよびヘキシルアクリレートから選ばれた少なくとも1つのアルキルアルコールのアクリル酸エステル約50から95重量部、および

(b) イソボルニルアクリレート、N-ビニルカプロラクタム、N

-ビニルピロリドン、N-ビニルピペリジン、N, N-ジメチルアクリルアミドおよびアクリロニトリルから選ばれた少なくとも1つの共重合性モノマー約50から5重量部

を含んで成る請求項1記載の方法。

5. 前記顔料が、黒色または灰色の光重合反応生成物になる請求項1記載の方法

。

6. 前記顔料が、カーボンブラックまたはグラファイト顔料である請求項1の方法。

7. 前記出発材料が、エポキシ樹脂またはエポキシ樹脂の混合物約25から40重量部から成る請求項1記載の方法。

8. (a)少なくとも1つのアルキルアルコールのアクリル酸エステルおよび少なくとも1つの共重合性モノマーから成る単量体混合物または部分的にプレポリマー化したシロップ、

(b)エポキシ樹脂またはエポキシの混合物、

(c)エポキシ樹脂またはエポキシ樹脂の混合物用の熱活性化硬化剤、

(d)光重合開始剤、

(e)顔料、および

(f)有機官能基含有シラン

より成る出発材料の光重合反応生成物より成る感圧接着シート材。

9. 前記方法が、さらに、前記感圧接着シート材を前記コンポーネントおよび前記ガラスへ接着した後、前記接着シート材を加熱する追加のステップを含んで成る請求項1記載の方法。

10. 前記方法が、さらに、前記感圧接着シート材を前記コンポーネントおよび前記ガラスへ接着した後、前記接着シート材に紫外線を照射する追加のステップを含んで成る請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

コンポーネントをガラスへ接合するための方法および組成物

発明の分野

本発明は、熱硬化性感圧接着剤、該接着剤より成るシート材、およびコンポーネントをガラスへ接合する方法に関する。

背景

自動車産業において、ミラー基材は、ペースト状ウレタンまたはシリコーン接着剤およびポリビニルブチラールフィルムによって、フロントガラスおよび自動車本体に取り付けられている。これらのペースト状接着剤は、硬化前の強度の不足などの欠点を有しており、これによりミラー基材が滑って、取り付け不良となる可能性がある。さらに、ミラー基材の重みで流れ出す傾向があり、流れ出た材料を除去する仕上げ工程が余分に必要になることがある。また、ポリビニルブチラールフィルムは、耐湿性および耐熱性が不十分であるため、ミラー基材が、接着しているガラス板から落ちる可能性がある。

米国特許第5, 160, 780号(Ono)には、ミラー基材をガラス板に接合するのに、オルガノポリシロキサン材(業界では、シリコーンゴムと呼ばれている)を用いると有用であることが開示されている。オルガノポリシロキサンは、高温でオートクレーブ処理すると架橋する。しかし、シリコーンゴムはエラストマーであり、継続的に負荷がかかるとクリープする。

熱硬化性感圧接着剤は、米国特許第5, 086, 088号(Kitanoら)に開示されている。耐震構造に有用な粘弾性材料は、米国特許第5, 262, 232号(Wilfongら)に開示されている。

発明の開示

感圧接着シート材をコンポーネントおよびガラスに接着させるために、該感圧接着シート材を該コンポーネントと該ガラスとの間に配置することより成るコンポーネントをガラスに接合する方法。接着シート材は、(a)少なくとも1つのアルキルアルコールのアクリル酸エステルおよび少なくとも1つの共重合性モノマーから成る単量体混合物または一部がプレポリマー状態のシロップ、(b)エポキ

シ樹脂またはエポキシ樹脂の混合物、(c)エポキシ樹脂またはエポキシ樹脂の混合物用の熱活性化硬化剤、(d)光重合開始剤および(e)顔料より成る出発材料から得られる光重合生成物より成る。

他の実施態様によれば、出発材料にさらにシランが含まれている。本発明はまた、上記コンポーネント(a)から(e)とさらにシランより成る出発材料から得られる光重合反応生成物より成る感圧接着シート材を提供するものである。

発明の詳細な説明

本発明は、硬化時に色の明度に変化する着色熱硬化性感圧接着シート材を提供する。熱硬化後の接着剤は、比較的弾性の低いものが好ましく、その破壊伸びは、100%未満、好ましくは75%未満である特徴を有する。硬化した接着剤は、良好な耐震特性を有しており、約0℃から170℃の温度範囲で0.1より大きな正接デルタを示す。接着シート材は、実際、感圧、すなわち、粘着性であり、熱硬化前は、室温で平方センチメートル当たり約 5×10^4 から約 10^7 ダインの貯蔵係数を有している。熱硬化ではなく、放射線によってもこの接着剤は硬化させることができる。シート材の熱硬化後、接着剤は熱硬化して、-40℃から100℃の温度範囲で 2×10^7 より大きい貯蔵係数を有する。シート材は、始めから、剥離コーティングを施して、紫外線を照射したフィルムに、光重合性の熱硬化感圧接着材組成物をコーティングして作成しておくのが好

ましい。次に、シート材を、接合させる2つの対象物の間に接着させ、約100℃から200℃の温度範囲で約5分から60分間熱硬化させる。第2の硬化プロセスの最中、接着剤の色が淡くなり、十分に硬化したことが示される。この色の変化は、Hunter Lab 比色計により測定される。好ましい実施態様において、接着剤は、アクリル半量体、エポキシ半量体および着色剤より成る。より好ましい実施態様においては、接着剤は、アクリル半量体、エポキシ半量体、着色剤および有機官能基含有シランより成る。

本発明の実施態様において、エポキシ半量体は、アクリレート、つまりアクリレートおよび共重合性モノマー100重量部あたり約20から150重量部、好ましくは40から120重量部、より好ましくは60から100重量部より成る

。より好ましい組成において、顔料はカーボンブラックまたはグラファイト顔料より成る。

好ましいアクリル材料としては、光重合性プレポリマーまたはモノマーのアクリレート混合物が挙げられる。有用なアクリル材料としては、ホモポリマーガラス転移温度が0℃未満のモノエチレン不飽和モノマーが挙げられる。好ましいモノマーは、2から20個の炭素原子を有する非第3級アルキルアルコールの単官能基含有アクリルまたはメタクリルエステル、好ましくはアルキル半量体に4から12個の炭素原子があるものである。有用なエステルとしては、n-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ドデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、オクタデシルアクリレートおよびその混合物が挙げられる。

アクリレート半量体には、任意で共重合性強化モノマーを含ませても良い。強化モノマーとしては、アクリレートモノマーのみのホモポリマーよりもガラス転移温度が高いホモポリマーを選択する。

有用な強化モノマーとしては、イソボルニルアクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピペリジン、N, N-ジメチルアクリルアミドおよびアクリロニトリルが挙げられる。

エポキシ半量体の硬化または接着剤に望まれる全体的な性能に悪影響を及ぼさない限りは、アクリル酸などの酸性モノマーを少量、アクリル半量体に含ませても良い。これを使用する場合には、酸の量は、アクリル半量体、すなわち、アクリレート、共重合性強化モノマーおよび酸性モノマーの総重量に対して、約2重量パーセント未満であることが好ましい。

プレポリマーまたはモノマー混合物に、アクリレートと強化モノマーの両方が含まれているときは、一般に、アクリレートは約50から95重量部および強化モノマーはこれに対応して約50から5重量部とする。

接着剤組成物にはまた、紫外線照射により活性化される遊離基光重合開始剤が含まれていることが好ましい。有用な光重合開始剤の例を挙げると、ベンジルジメチルケタール（チババイギー製Irgacure™ 651）がある。光重合開始剤は一般

に、アクリレートモノマー100重量部に対して約0.01から5重量部の量で用いられる。

本発明の接着剤にはまた、アクリレート架橋剤が含まれていることが好ましい。架橋剤は、感圧状態における接着率を増大させ、対象物の重さによる圧力、または外部からの圧力によって対象物を表面に接合するのに用いた際、熱硬化中の対象物からの流れ出しをくい止める。有用な架橋剤は、エポキシ樹脂の硬化を妨げない、ジビニルエーテルや多官能基含有アクリレートなどのアクリレートモノマーの遊離基による重合が可能なものである。多官能基含有アクリ

レートの例を挙げると、これに限られるものではないが、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレートおよび1,2-エチレングリコールジアクリレートがある。アクリレートモノマー100部に対して、約1部までの量が好ましく、0.01から0.2部が好ましい。

有用なエポキシ樹脂は、1分子当たり平均2つ以上、好ましくは少なくとも2つのエポキシ基を含む化合物の群から選ばれる。エポキシ樹脂は、室温で、固体、半固体または液体の何れでも良い。異なるタイプのエポキシ樹脂を組み合わせ用いることができる。エポキシ樹脂としては、フェノール系エポキシ樹脂に限られるものではないが、ビスフェノールエポキシ樹脂、水素化エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂、ノボラックエポキシ樹脂およびその混合物が挙げられる。好ましいエポキシ樹脂は、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応により得られるものである。市販のエポキシ樹脂としては、シェルケミカル社のEponTM 828およびEponTM 1001が挙げられる。

エポキシ樹脂は、何れのタイプのエポキシ硬化剤でも硬化するが、中でも熱活性化硬化剤が好ましい。熱を与えるとエポキシが硬化するに足るだけの量の硬化剤を含ませる。硬化剤は、ジシアンジアミドまたはポリアミン塩からなる群より選択されるのが好ましい。熱活性化硬化剤は、一般に、アクリレートモノマー100重量部に対して、約0.1から20重量部、好ましくは0.5から10重量部用いる。

オープンの硬化温度がエポキシ樹脂を完全に硬化させるのに不十分な場合には、シート材を作成する前に接着組成物に促進剤を含ませると良い。これにより、樹脂を低い温度で完全に硬化させること

ができる、または短時間で硬化させることができる。促進剤としては、シート材の貯蔵寿命を延ばす力のあるイミダゾールと尿素誘導体が特に好ましい。好ましいイミダゾールとしては、2, 4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾイル)-エチルー-s-トリアジンイソシアヌレート、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾイル)-エチルー-s-トリアジン、ヘキサキス(イミダゾール)ニッケルフタレートおよびトルエンビスジメチルウレアが挙げられる。促進剤の量は、アクリレートモノマー100重量部に対して、約20重量部までとする。

好ましい実施態様において、接着配合を調整するために選択される顔料は、400nm未満の光透過率を示すものであるのが好ましい。光透過率は顔料濃度に依存しており、顔料の負荷が大きくなればなるほど、光の量は少なくなり、接着剤塊の中心への浸透が可能となる。光透過率は、ヒューレットパッカートのHP8452A UV可視ダイオードアレイ分光光度計などのUV可視分光光度計を使って測定される。実際に、400nm未満の光透過量を測定することは可能であり(すなわち>0%)、特に光重合開始剤が吸収を示すような領域は測定可能である。これにより、確実に、検出可能な光エネルギーが接着剤塊の厚さを浸透し、光重合剤の吸収特性によって、光エネルギーが吸収され、その開始機能が発現される。

顔料は、他の物質または混合物に色を与える物質である。好ましい顔料は、カーボンブラックおよびグラファイト顔料である。有用な市販の顔料は、ペンカラー(Doylestown、ペンシルバニア州)製PenncoTM9B117の商品名で販売されているフェニルオキシアクリレートに分散させた18%のグラファイト分散液である。カーボンブラックもグラファイトも、電磁スペクトルの可視およびUV領

域に、均一な透過率を示す。透過率は波長の関数である。顔料の濃度が増えるに

従い、透過率は下がる。用いる顔料の量は、その厚さによって接着剤組成物の硬化がかなり妨げられるため、濃度閾値を超えてはならない。実際、顔料の適量は、光源の輝度および接着剤塊の厚さにより異なる。光開始遊離基重合反応の重合速度は光度の平方根に比例し、分子量は光度に反比例するため、カーボンブラックまたはグラファイト顔料を厚断面のUV硬化接着剤へ入れると、硬化力およびその結果として接着剤の物理特性に影響するということになる。

好ましい実施態様において、本発明の接着剤にはまた、有機官能基含有シランが含まれる。

シランは、次の一般式で表される。

本発明の実施に有用なシランとしては、 R^1 がビニル、ハロゲン、エポキシ、アクリレート、メタクリレート、アミン、メルカプト、スチリルまたはウレイド基であり、 R^2 、 R^3 および R^4 がハロ、メトキシ、エトキシ、プロポキシまたはベータメトキシエトキシ基であり、 n が0から8の整数である有機官能基を有するものである。有機官能基含有シランは、米国ハルスなどより市販されている。シランは、テープ構造体に特定の性能および目視上の特性を与えるために入れられる。有機官能基含有シランの組み込みは、アクリレート/エポキシハイブリッド接着剤組成物に予期せぬ高い特性を提供するものとして発見された。シランはたいてい、UVまたは熱硬化ステップのいずれかにおいてのみ加えられる。複数のシランを組み合わせる場合や、特定のシランが両方の硬化ステップに加えることでその機能を発現する場合には、シランをUVおよび熱硬化ステップの両方で加えても良い。

所望の特性に作用する十分な量のシランを用いる。シランの特定の機能は、UVまたは熱硬化ステップ後のテープの特性を変換させることにある。このような特性とは、接着剤の引張応力や剛性であり、単にシランを加えることで、半構造用接着剤を構造用接着剤に変化させることができる。最終硬化後のテープの色の明度もまた、有機官能基含有シランを組み込むことによって変換させることができる。これは、熱硬化プロセス中に最終硬化が得られる点を容易に決定できるという意外な発見である。ある熱硬化温度で、テープの明度は、テープ構造体が与

えられた熱硬化温度に保たれると、その間の数秒間に段階的に変化すると観察されている。シランをエポキシ／アクリレートハイブリッド接着テープ構造体に用いると、与えられた配合でシランの量を調整するだけで、テープ構造体に与えられた色を最適化することもできる。

熱硬化中の明度は、与えられた温度の最中に漸次に変化するものではない。エポキシ硬化プロセスにおいて硬化が終わりであることを示す相分離が行われると、即時に色の変化が行われるようである。

オルガノシランはまた、様々な方法で、アクリレート相を架橋させるのにも用いられる。単一のビニル基またはアクリレート基含有シランを他の同一シラン分子で濃縮させるのがその方法の1つである。この他、シランの機能で濃縮することのできるフェームドシリカ、ガラス泡などの無機充填材、またはその他無機充填材を組み込んで、無機架橋の足がかりとする方法もある。これらのアプローチはいずれも、ハイブリッド接着テープ構造体のアクリレート相をゲル化する所望の機能を実現するものである。

他の好ましい実施態様においては、アクリレート半量体をわざと架橋させないようにしておく。この目的は、接着剤組成物の全体にわたって熱誘導質量流量特性を与えることである。この特定のケー

スにおいては、アクリレート種およびエポキシ種のいずれも、熱硬化ステップにおいて移動して流れ出す。この利点は、テープ構造体に穴埋めおよびシーリング特性を与えることである。この特定のケースにおいては、ビニルまたはアクリレート官能基含有シランは、自己凝縮の傾向があり、アクリレート相を架橋してしまうため、用いないようにする。このケースでは、グリシジル官能基含有シランを用いる。

本発明のテープ構造体を製造する好ましい製造方法には、以下の4つの独特のステップがある。第1のステップにおいて、エポキシ樹脂と硬化剤を、充填材およびシランと共に、アクリレートモノマーまたはシロップに溶解、混合、分散させる。第2のステップにおいて、化合した配合物を、与えられた厚さで、1つの支持ライナー上または2つのライナー間にコーティングし、その配合物に硬化放

射線を照射する。十分な照射を行い、熱重量分析による測定をして、全体が非揮発性（95%）の内容物を得る。第3のステップにおいて、テープをロールに、そしてテープの組立品を被着体に変える。最終ステップにおいて、接合した組立品を熱にさらして、エポキシ硬化のメカニズムを始動させ、組成物のエポキシ部分の変換およびゲル化を行う。このステップの最中に、エポキシの相分離が起こると、2相の形態となる。この2相の形態が、散乱メカニズムによって、テープ構造体に明度の変化を引き起こすと考えられている。シランの機能は、特にこの相分離を調整することであり、その領域の大きさによって、特定のターゲット特性が最終テープ構造体に与えられる。シランが、顔料系における最終のテープの外観を根本的に変化させることができるという知見は、テープ製品に均一な性能が一貫して得られることを保証する単純かつ簡単な手段に結びつくものである。

使用できる他の添加物としては、繊維、織および不織布、ガラスまたはポリマーマイクロスフェア、およびシリカなどの充填材がある。

有機染料は、熱硬化ステップの間に、明度変更を行うことができるものの、テープの明度を調整する力はないという観察がなされている。これは、テープの個々の相における染料の溶解度に起因するものである。これに対し、元来微粒子である無機顔料は、相分離プロセスの間、不連続相からは選択的に除外される。シランの機能は、結果としての形態（すなわち、領域の大きさおよび分散）をコントロールすることである。これによって、テープにおける顔料粒子の分散を変えることができ、テープの最終明度が変化する。これは、配合を少し修正するだけで行われる。

本発明の接着剤は、多種多様な対象物を様々な表面に接合するのに有用である。対象物および表面としては、ガラス、セラミック、金属、ガラスフリット、プラスチックなどが挙げられる。特に、この接着剤は、対象物を、自動車のフロントガラスやその他光学的に透明な基板といったガラス板に接合するのに有用であり、色の変化によって、十分に硬化していることを表すことができるものである。接着剤の色により、ウィンドウを通して見たときに、美観をそそるような表面

に修正することも可能である。本発明の接着剤はまた、特定の色を接着剤の接合ラインにつけたいときに、不透明な表面を同時に接合するのにもとりわけ有用である。ガラス基板へ接合される対象物としては、バックミラー、スピーカー、室内灯等のミラー基材が挙げられる。

本発明を実施する好ましい方法において、顔料入りの熱硬化性接着剤を含む感圧接着シート材をミラー基材に接着し、次にそれをガラス板へ接合する。熱硬化状態まで接着剤が硬化し、色の変化が目

視でわかる温度まで、この複合物を加熱する。色の変化は、色の輝度の減少または Hunter Lab 比色計により測定される色値 L の増加としてとらえられる。例えば、最終硬化前に黒で、L 値が 10 から 15 であるシート材は、熱硬化後には、L 値が 20 から 40 の灰色に変わる。

発明を実施するための形態

試験手順

90° 剥離接着力

1. 27 cm × 15.2 cm 片のシート材を、陽極酸化アルミニウム片に 0.13 mm の厚さにラミネートする。このアルミニウム片を、水とイソプロパノールの 50/50 混合液で 3 回拭き取った冷間ステンレス鋼パネル (304-B A) にラミネートし、6.8 キログラムのローラーで 2 回ロールダウンする。次にこのパネルをインストロン型引張試験機の 1 つのクランプで試験用取付具に取り付け、アルミニウム片を 30.48 cm/分の速度で 90° の角度に引っ張る。剥離接着力は、半インチ毎にポンド単位で記録し、デシメーター毎にニュートン (N/dm) 単位に換算する。

剪断力

1. 27 cm × 2.54 cm 片のシート材を、2.54 cm × 7.5 cm の ED-500E コーティング済パネル (ACT (アドバンスド・コーティングス・テクノロジー) 製, Hilsdale, ミシシッピ州) の反対方向に広がっている自由端を覆うように接着することにより接着剤の剪断力を決定する。シート材の 2.54 cm 側を、パネルの横幅をまたぐように置く。複合物を 6.8 kg のローラ

ーで2回ロールダウンし、140℃のオーブンで25分間硬化させる。この試料を室温まで冷やし、インストロン型引張試験機のいくつかのクランプでパネルの自由端を引っ張り、5cm/分の速度でクラ

ンプを分離する。この結果は、インチ毎にポンド単位で記録し、メガパスカル (MPa) 単位で記す。

最終硬化後の引っ張り強度および伸び

シート材を177℃で25分間熱硬化させてから、室温まで冷やす。ダンベル型試験試料 (ASTM D-412に準拠して作成) をインストロン型引張試験機のいくつかのクランプで試験用取付具に取り付け、50.8cm/分の速度でクランプを分離する。試験試料を壊すのに要する引っ張り強度を、表にメガパスカル (MPa) 単位で記す。破壊伸びは、元の長さに対する割合 (%) で示される。

色値L

硬化前後の試料の色は、Hunter Lab 比色計を使って決定する。色値Lは、色の明暗の Hunter Lab スケールであり、大きな数、すなわち、100に近付ければ白、小さい数、すなわち、0に近付ければ黒である。この試験は、色値L100比色計およびD25Aオプティカルセンサーのメーカー(いずれも Hunter Lab アソシエーツ製、Reston、バージニア州)の指示に従って行われる。器具は、L値が92の白色タイルおよびL値が0に近づく黒色タイルで較正される。L値が30.9の灰色タイルは比較用とする。感圧接着シート材のL値は、熱硬化の前にポリエステルフィルムの1枚を152.4cm×152.4cmの試料から取り除き、露出接着表面をセンサーに向けて測定される。接着剤を硬化するために、ポリエステルフィルムの1枚を152.4cm×152.4cmの試料から取り除き、他のポリエステルフィルムが付いた底の平たいアルミニウム皿に接着剤をつける。次に、皿の中の接着剤を、140℃で25分間加熱し、室温まで冷やす。このフィルムを接着剤から取り除き、硬化シート材の光沢のある側の色値Lを測定する。本発明の接着剤は、熱硬化後、一貫して色値Lの増加を示している。これは、硬化

接着剤が、非硬化シート材より色が淡いことを示している。

割裂試験

この試験は、ミラー基材（またはミラーボタンと呼ばれることもある）のガラス板への接着度を測定するものである。SSI社（Janesville, ウィスコンシン州）製の22mm×28mmのU字型焼結ステンレス鋼ミラーボタンを軽くサンドブラストし、アセトンで拭くか、超音波クリーナーで清浄にする。Abrisa インダストリアル・ガラス（Ventura, カリフォルニア州）製の12.7cm×5.08cm×0.396cmの清浄な、強化ガラス板を、蒸留水とイソプロピルアルコールの50/50混合液で3回拭き取って清浄にする。その板を82℃のオーブンで少なくとも10分間加温する。ミラーボタンよりやや小さくカットされたU字型片の感圧接着シート材をミラーボタンに貼る。次にミラーボタンをガラス板に接着し、177℃にセットされた加熱プラテンを用いてラミネート処理し、550キロパスカルの流路圧力で6秒間、空気シリンダによって加圧する。その後、この組立品を140℃のオーブンで25分間加熱する。この試料は、少なくとも24時間、室温で、しかも相対湿度40～60%の雰囲気状態で状態調節してから試験にかける。

次に、このガラス板をインストロン型引張試験機の1つのクランプで試験用取付具に垂直に取り付ける。長さ70mmのレバーアームを水平に広がるようにミラーボタンに取り付ける。レバーアームをインストロン試験機へクランプで固定して、1分間に2.5ミリメートルの速度で上へ引っ張る。破損最大値、すなわち、ミラーボタンが破損してガラス板から離れたときの値を、ポンド（単位）で記録し、ニュートン（単位）に換算する。

実施例1

n-ブチルアクリレート29部をN-ビニルカプロラクタム29

部と混合して、約50℃に加熱して溶液とし、組成物を調製した。この溶液に、さらにn-ブチルアクリレート42部、ビスフェノールA（シェルケミカル社製 Epon 1001F）のジグリシジルエーテルオリゴマー25部およびビスフェノールA（シェルケミカル社製 Epon 828）のジグリシジルエーテル45部を加えた

。この混合物を、温度を約52℃に昇温しながら、高剪断ミキサーで2時間混合した。その後、温度を約38℃未満まで下げ、ベンジルジメチルケタール（チバガイギー製 Irgacure 651）0.28部、安定化剤（チバガイギー製 Irganox 1010）0.1部、ヘキサンジオールジアクリレート0.05部および黒色顔料（PennecoTM 9B117）0.38部を加え約30分間混合した。さらに、微粉化ジシアンジアミド（SKWケミカル社製DYHARD）7部、2,4-ジアミノ-6-〔2'-メチルイミダゾイル-（1'）〕エチルー-s-トリアジン（エアプロダクト製 Curezol 2MZ-Azine）2.7部および疎水性シリカ（カボット社製 Cab-O-Sil M5）8部を加え、高剪断ミキサーを使って約1時間混合した。この組成物に、さらに黒色顔料0.1部を加えて約45分間混合した。次に、この組成物を真空でガス抜きをし、シリコン剥離コーティングでコーティング済みの2枚のポリエステルフィルムの間に、約0.51ミリメートルの厚さにコーティングした。コーティングした複合物の上下を、300から400ナノメートル（nm）の間に90%の発光スペクトルを有し、E. I. T（Electronic Instrumentation & Technology社）製UVIRADラジオメーター（型番号VR 365CH3）による測定で351nmにピークを有する紫外線ランプにより照射した。強度は平方センチメートル当たり約2ミリワット（mW/sq cm）、コーティング済み複合物の上下のエネルギーは、平方センチメートル当たり350ミリジュール（mJ/sq cm）、および総エネルギーは700

mJ/sq cm であった。上述の試験方法に従って、コーティング済みシートを試験した。試験結果を表1に示す。

接着シート材を、177℃で25分間硬化させ、レオメトリクス社製レオメトリクス固体アナライザ II（RSA II）を用いて、1Hzの周波数で、接着剤の熱機械特性を判断した。この試料を、60秒の浸漬時間で、-40℃から120℃まで2℃毎に昇温しながらスキャンした。接着剤は、-40℃から100℃の温度範囲では、平方センチメートル当たり約 2×10^7 ダインより大きな貯蔵係数を有していた。効果的な耐震範囲、すなわち、正接デルタが0.1より大きい範囲は、約-7℃から約160℃であった。

実施例2-16

アクリレートおよび共重合性モノマー100重量部に対して、表1に示すような異なる量（pph）の2種の有機官能基含有シランおよび異なる量のシランの混合物を組成物に加えた以外は実施例1と同様に、シート材を作成した。実際のシート厚さも併記する。用いたシランは、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（米国ハルス製M8550）と表中の指定MPTS、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（米国ハルス製 Dynasylan-glymo CG6720）と表中の指定GPTS、および各シランの混合物であった。実施例9-14においては、組成物に加える前に、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルオリゴマーとブチルアクリレートとを2対1の比率で混合した。シランと顔料以外は実施例1の組成物と同じになるように、ブチルアクリレートの添加量を、29.5部に調製した。

表1

実施例	シラン	シラン量(pph)	シート厚さ(mm)	剪断強度(MPa)	引っ張り強度(MPa)	伸び(%)	90°剥離接着力(N/dm)	硬化前の色値L	硬化後の色値L	割裂試験(ニュートン)
-----	-----	-----------	-----------	-----------	-------------	-------	----------------	---------	---------	-------------

*試料が非常にもろいため試験せず

**ミラー基材に貼り付かないため試験せず

---測定不能

表1のデータによれば、本発明の接着シート材の物理特性を、シランの添加により変更し、異なる係数の接着剤とすることが可能であることがわかる。熱硬化後、一貫して色が変化し、黒色から明度の異なるグレーとなった（これは硬化後の色値Lにより示される）。これは、接着剤の最終の色もまた、シランの種類や量を選択することによって修正できることを示している。

実施例17-28

表2に示すように黒色顔料の量を変化させる以外は、実施例1と同様に実施例17-19のシート材を調製した。

表2に示す量の青色顔料、硫酸カプリンカリウムを用いる以外は、実施例1と

同様に実施例 20-22 のシート材を調製した。

赤色染料（パラ（1，2，2-シアノエテニル）-N，N-ジエチルアニリン）を用いる以外は、実施例 9 と同様に実施例 23-27 のシート材を調製した。

実施例 24-27 においては、次の有機官能基含有シランを用いた。実施例 24 には GPTS を 0.5 pph、実施例 25 には MPTS を 0.05 pph、実施例 26 には MPTS を 0.05 pph および GPTS を 1.0 pph、実施例 27 には MPTS を 0.5 pph および GPTS を 0.5 pph をそれぞれ用いた。

表 2

実施例	着色剤 (pph)	シート厚さ (mm)	剪断強度 (MPa)	引っ張り強度 (Mpa)	伸び (%)	90°剥離接着力 (N/dm)	硬化前の色値 L	硬化後の色値 L	割裂試験 (ニュートン)
-----	-----------	------------	------------	--------------	--------	-----------------	----------	----------	--------------

表 2 のデータによれば、色の変化が、顔料と染料の両方により行

われ得ること、そして、変化量は、顔料および用いるシランの量によりコントロールできることがわかる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No.

PCT/US 96/00138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C09J151/08 C03C27/10 C03C27/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09J C03C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE,A,33 39 754 (JENOPTIK JENA GMBH) 2 August 1984 see page 12, line 22 - page 13, line 27; claims	1-10
Y	DE,A,35 16 661 (MERCK PATENT GMBH) 21 November 1985 see claims	1-10
Y	US,A,5 086 088 (KITANO SHUICHI ET AL) 4 February 1992 cited in the application see claims	1-10
A	US,A,3 285 802 (SMITH ET AL.) 15 November 1966 see claims	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 May 1996		Date of mailing of the international search report 12 06 96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3086		Authorized officer Neulemans, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1993)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/US 96/00138

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3339754	02-08-84	CH-A- 658255	31-10-86
DE-A-3516661	21-11-85	JP-A- 60260666	23-12-85
		US-A- 4717685	05-01-88
US-A-5086088	04-02-92	AU-B- 615136	19-09-91
		AU-B- 4989590	13-09-90
		CA-A- 2009566	09-09-90
		DE-D- 69024678	22-02-96
		EP-A- 0386909	12-09-90
		ES-T- 2081926	16-03-96
		JP-A- 2272076	06-11-90
		JP-B- 7015090	22-02-95
US-A-3285802	15-11-66	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.